

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085375 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 183/16**, C08K 5/00, 3/00, C04B 41/49
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001828
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. Februar 2005 (22.02.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 213.4 4. März 2004 (04.03.2004) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH]**; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BRAND, Stefan** [DE/DE]; Bahnhofstrasse 28, 69493 Hirschberg-Leutershausen (DE). **DIERDORF, Andreas** [DE/DE]; Usinger Strasse 16 F, 65179 Hofheim/Ts. (DE). **LIEBE, Hubert** [DE/DE]; Odenwaldblick 52, 65207 Wiesbaden (DE). **WACKER, Andreas** [DE/DE]; Karl-Ludwig-Strasse 14, 68165 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: **MIKULECKY, Klaus**; Clariant GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

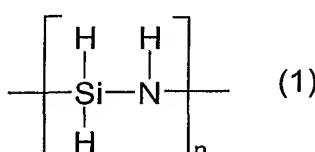
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING FOR METAL SURFACES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF AS A SELF-CLEANING PROTECTIVE LAYER, PARTICULARLY FOR THE RIMS OF AUTOMOBILES

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNG FÜR METALLOBERFLÄCHEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG ALS SELBSTREINIGENDE SCHUTZSCHICHT, INSbesondere FÜR AUTOFELGEN



(57) Abstract: A coating for metal surfaces, consisting of a.) optionally, a scratch-resistant perhydropolysilazane base coat and b.) an upper protective layer containing at least one perhydropolysilazane of formula (1) and photocatalytic titanium dioxide (I), wherein n is a whole number and n is dimensioned in such a way that the perhydropolysilazane has a number average molecular weight of 150 -150.000 g/mol. Preferably, the thickness of the protective layer is at least 1 micrometre, more preferably 2 - 20 micrometres. The invention also relates to a method for the production of the coating, in addition to the use thereof as a self-cleaning protective layer, particularly for the rims of automobiles.

(57) Zusammenfassung: Beschichtung für Metalloberflächen bestehend aus a.) optional einer kraftfesten Perhydropolysilazanschicht und b.) einer oberen Schutzschicht, enthaltend mindestens ein Perhydropolysilazan der Formel (1) und photokatalytisches Titandioxid (I) wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Perhydropolysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist. Die Schutzschicht weist vorzugsweise eine Dicke von mindestens 1 Mikrometer, bevorzugt 2 bis 20 Mikrometer auf. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Beschichtung, sowie deren Verwendung als selbstreinigende Schutzschicht insbesondere für Autofelgen.

Beschreibung

Beschichtung für Metalloberflächen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als selbstreinigende Schutzschicht, insbesondere für Autofelgen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine superhydrophile, transparente, photokatalytisch aktive Beschichtung für Autofelgen. Die Beschichtung basiert auf Polysilazanen, die mit photokatalytisch aktiven Metalloxiden kombiniert werden.

- 10 Der Einsatz von Aluminiumfelgen im Automobilbau hat in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Zum einen bieten die leichteren Aluminiumfelgen gegenüber Stahlfelgen Gewichtsvorteile und ermöglichen damit Kraftstoffeinsparungen, der wesentliche Aspekt ist aber, dass Aluminiumfelgen vor allem aus optischen Gründen eingesetzt werden, da diese dem Fahrzeug ein hochwertiges und edles
15 Aussehen verleihen.

Ein Nachteil der Aluminiumfelgen ist vor allem deren Anfälligkeit gegenüber Korrosion und ihre Neigung zur Verschmutzung. Außerdem fallen Kratzer auf der glänzenden Oberfläche einer Aluminiumfelge deutlich stärker auf als auf einer
20 Stahlfelge. Aluminiumfelgen werden daher am Ende des Fertigungsprozesses mit einer Beschichtung versehen, die in der Regel aus einer Vorbehandlung des Aluminiums (Chromatierung oder chromatfrei), einer Grundierung, aus einem pigmentierten Basislack und zuletzt einer Klarlackschicht besteht. Diese aufwendige Beschichtung ist notwendig, um einen ausreichenden
25 Korrosionsschutz zu gewährleisten. Trotz der Lackierung bereitet die Korrosion Probleme, z.B. durch die Verwendung von Streusalz im Winter. Schließlich frisst sich Bremsstaub, der sich auf der Aluminiumfelge niederschlägt mit der Zeit ebenfalls in die Lackierung hinein und lässt sich nicht mehr entfernen. Darüber hinaus kommt es bei der Benutzung von Schneeketten leicht zum Verkratzen der
30 Aluminiumfelgen. Eine weitere Ursache für Kratzer ist die Reinigung der Aluminiumfelgen mit abrasiven Mitteln, wie Bürsten oder Spülschwämmen. Zunehmend größere Verbreitung finden auch sogenannte polierte oder glanzgedrehte Aluminiumfelgen, deren Oberfläche aus einer optisch

ansprechenden, glänzenden Oberfläche aus reinem Aluminium besteht, die lediglich von einer dünnen Klarlackschicht geschützt ist, um den Glanz der Felge zu erhalten. Bei dieser Art von Felgen ist der Korrosionsschutz durch die dünne Lackschicht, die zusätzlich für das menschliche Auge nicht erkennbar sein soll,
5 nur sehr schwer zu bewerkstelligen.

Ein weiteres Problem bei Autofelgen ist die leichte Verschmutzung und die je nach Geometrie der Felge schwierige Reinigung. Verschiedene Autofelgentypen sind selbst nach Besuch einer Waschstraße nicht vollständig sauber. Die z.T.
10 komplexe Geometrie der Felgen macht selbst eine Reinigung von Hand schwierig. Da aber die Mehrzahl der Autofahrer großen Wert auf permanent saubere Felgen legt und den dafür notwendigen Aufwand so gering wie möglich halten will, stellt sich hier ein noch zu lösendes Problem dar.

15 WO 02/088269A1 beschreibt die Verwendung einer Perhydropolysilazan-Lösung zur Herstellung hydrophiler, schmutzabweisender Oberflächen. Dort ist unter anderem auch die Verwendung im Automobilbereich (auf der Karosserie und den Felgen) beschrieben, wobei Perhydropolysilazanlösungen mit einem Gewichtsanteil von 0,3 bis 2 % empfohlen werden. In Beispiel 1 wird dabei eine
20 stark verdünnte Lösung mit einem Gewichtsanteil von lediglich 0,5 % Perhydropolysilazan verwendet, mit der eine sehr dünne Beschichtung von ca. 0,2 Mikrometer Schichtdicke auf Stahl erhalten wird.

25 Eine solch dünne Beschichtung ist zum einen nicht geeignet, das Verkratzen der Lackoberfläche zu verhindern und außerdem nicht in der Lage, einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten, sowie das Einfressen von Bremsstaub zu unterbinden. Darüber hinaus reicht die dünne Schicht nicht aus, um die durch relativ inhomogene Klarlackschicht zu nivellieren und eine wirklich glatte, glasartige Oberfläche zu erhalten, die sich leicht reinigen lässt.

30 Die mit der oben beschriebenen hydrophilen Beschichtung erreichbaren Kontaktwinkel gegenüber Wasser liegen bei etwa 30°, was bedeutet, dass es bei Regen oder beim Reinigen der Felgen mit Wasser noch zur Bildung von flachen

Tröpfchen kommt. Die Felgen sind durch die relativ hydrophile, glasartige Oberfläche leichter zu reinigen, allerdings hat die Beschichtung keinen selbstreinigenden Effekt.

- 5 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtung zu entwickeln, die eine selbstreinigende Wirkung zeigt, hart und kratzfest ist und die Aluminiumfelge vor Korrosion und vor dem Einbrennen von Bremsstaub schützt.

- 10 Selbstreinigende Oberflächen kann man durch Beschichten mit einem photokatalytisch aktiven Metalloxid, vor allem Titandioxid in der Anatas Modifikation, erhalten.

Der selbstreinigende Effekt basiert im wesentlichen auf folgendem Mechanismus: bei der Photokatalyse werden Elektronen aus dem Valenzband des Titandioxids 15 durch Licht angeregt und gehen in das Leitungsband über. Die Lebensdauer dieser angeregten Spezies ist groß genug, dass ein Teil der Elektronenlöcher als auch die Elektronen an die Oberfläche diffundieren können. Dort abstrahieren die Elektronenlöcher Elektronen von an der Oberfläche haftenden Wassermolekülen bzw. die freien Elektronen im Leitungsband werden auf Sauerstoffmoleküle 20 übertragen. Daraus resultieren ·OH-Radikale, die über ein sehr großes Oxidationspotential (annähernd dem von elementarem Fluor) verfügen, sowie Superoxid-Anionen ('O₂⁻), die ebenfalls stark oxidativ wirken.

Die hochreaktiven Spezies ·OH und 'O₂⁻ reagieren mit organischen Verbindungen 25 (z.B. in Form von Schmutzpartikeln) unter Bildung von Wasser und Kohlendioxid, es kommt somit zu einem kompletten Abbau des organischen Schmutzes.

Neben dem photokatalytischen Effekt, durch den die Oxidation organischer Verunreinigungen an der Oberfläche der TiO₂-Partikel erfolgt, existiert noch ein 30 weiterer Effekt, der für die Erzeugung selbstreinigender Oberflächen wichtig ist: die Superhydrophilie, wodurch es zur spontanen Benetzung der Oberfläche durch Wasser kommt. Dieser Effekt kann durch die Messung des Kontaktwinkels

quantifiziert werden, wobei man ab einem Winkel < 5° von Superhydrophilie spricht.

Durch die Kombination der zwei beschriebenen Phänomene weisen

- 5 photokatalytisch aktive Oberflächen einen Selbstreinigungseffekt auf: zum einen werden Schmutzpartikel auf der Oberfläche zerstört (sofern es sich um organisches Material handelt), außerdem führt die gute Benetzung mit Wasser dazu, dass Schmutzpartikel sowie der Oxidationsprodukte leichter von der Oberfläche abgewaschen werden. Darüber hinaus sorgt die superhydrophile
10 Oberfläche für einen Antibeschlag-Effekt.

Das photokatalytisch wirksame Titandioxid hat vor allem in Japan als Beschichtungsmaterial für selbstreinigende Oberfläche Einzug gehalten. Es existieren zahlreiche Patentanmeldungen und Patente auf diesem Gebiet.

- 15 Allerdings beschränkt sich aufgrund der stark oxidativen Wirkung der gebildeten Radikale die Anwendung häufig auf Beschichtungen von anorganischen Substraten wie Glas, Keramik, Stein etc.

- 20 Zur Verwendung als Beschichtung auf organischen Substraten wie Kunststoffen, Lacken und Farben etc. benötigt man eine Schutzschicht zwischen dem Substrat und der Titandioxidschicht, die folgende Kriterien erfüllen sollte: sie sollte anorganischer Natur sein, damit sie unter Einwirkung von Sonnenlicht durch den photokatalytischen Effekt des Titandioxids nicht selbst zerstört wird, sie sollte
25 sowohl zu dem Substrat, als auch zu der Titandioxidschicht eine ausreichende Haftung haben, sie sollte transparent sein, um das Erscheinungsbild des Substrats nicht zu beeinträchtigen.

- 30 Im Falle der Alufelgen sollte sie außerdem einen ausreichenden Kratzschutz und Korrosionsschutz liefern, und sie sollte sich mit den herkömmlichen Beschichtungstechniken kostengünstig aufbringen lassen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, muss diese anorganische Schutzschicht über einen möglichst hohen Vernetzungsgrad verfügen, um eine Barriere für Ionen und Gase darzustellen.

Schutzschichten, die über die oben genannten Eigenschaften verfügen, lassen sich z.B. aus Perhydropolysilazan (PHPS) herstellen. PHPS bildet auf verschiedenen Substraten sehr dünne SiO_x-Schichten aus, die je nach Wahl der Reaktionsparameter sehr vernetzt sein können.

5

Die Verwendung einer aus PHPS gewonnenen SiO_x-Schutzschicht zwischen Substrat und einer Schicht aus photokatalytischem Titandioxid ist in einigen Patenten beschrieben.

10

So wird in JP 2000 025 156 eine selbstreinigende Schutzschicht bestehend aus einer Silicaschicht, die aus einem Polysilazan hergestellt wurde, und einer weiteren Schicht, die Titandioxid als Photokatalysator in einer Sol-Gel-Matrix enthält, beschrieben.

15

In JP 2000 017 620 wird das gleiche System zur Anwendung als Antibeschlag-Beschichtung auf Verkehrsspiegeln beansprucht. Wie oben beschrieben, zeigen superhydrophile Oberflächen Antibeschlag-Eigenschaften, da sich keine Tröpfchen, sondern ein Wasserfilm bildet.

20

In der JP 2000 017 619 wird ein System aus PHPS als Schutzschicht und aufgedampftem photokatalytischem Titandioxid bzw. Titandioxid in einer Siloxan-Matrix für selbstreinigende Lärmschutzwände aus Polycarbonat und Polymethylmethacrylat beschrieben.

25

Die in den oben zitierten Patenten beschriebenen Systeme werden ausschließlich auf Polycarbonat, Polymethylmethacrylat und Glas eingesetzt. Außerdem ist die Härte dieser Schichten mit 2 – 3 H Bleistifthärte nicht für den Einsatz auf einer Alufelge geeignet. Das Titandioxid wird in allen Fällen entweder aufgedampft oder als Sol-Gel-Matrix aufgetragen. Es werden keine Angaben über die Effektivität der photokatalytischen bzw. selbstreinigenden Wirkung gemacht.

30

In JP 11 035 887 wird eine Mischung aus PHPS und photokatalytischem Titandioxid auf Glas als Substrat aufgetragen. Dieses System ist nicht geeignet für

organische Substrate, da hier keine anorganische Schutzschicht zum Einsatz kommt.

Auch in JP 11 227 091 wird keine anorganische Schutzschicht aus PHPS verwendet, so dass organische Substrate nicht verwendet werden können, ohne nach einiger Zeit zerstört zu werden.

JP 2000 053 920 und JP 2002 301 429 beschreiben Formulierungen, die PHPS und photokatalytisches Titandioxid enthalten, wobei der Feststoffgehalt an PHPS 10 in der Formulierung zwischen 0,1 und 5 % beträgt. Die Verwendung beschränkt sich hier auf die Beschichtung von Außenfassaden.

In der JP 2003 170 060 wird ein System bestehend aus einer Primärschicht aus PHPS und einer Schicht aus photokatalytischem Titandioxid beschrieben, dessen 15 gesamte Schichtdicke zwischen 0,01 und 0,5 µm liegt. Solche Schichtdicken sind für kratzfeste Aluminiumfelgen zu klein.

--- In JP 2000-189 795 und JP 2000 191 960 werden ebenfalls Systeme beschrieben, in denen PHPS als Primärschicht eingesetzt wird. Auf diese Primärschicht wird 20 eine Titandioxidschicht, die in eine Sol-Gel Matrix eingebettet ist, gegeben.

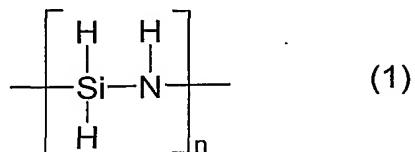
Alle oben angegebenen photokatalytischen Systeme eignen sich nicht als selbstreinigende Beschichtung für Aluminiumfelgen, weil sie nicht alle Anforderungen für diese Anwendung erfüllen. Entweder sind die Schichten zu 25 dünn und somit nicht kratzfest und auch nicht korrosionshemmend, oder es wird gar keine Primärschicht verwendet, so dass der Felgenlack nach längerer Sonneneinstrahlung durch die photokatalytische Wirkung des Titandioxids zerstört werden würde, oder die Aktivität des Titandioxids ist zu gering, da sich nicht genügend Titandioxid an der Oberfläche befindet und es somit seine 30 photokatalytische Wirkung nicht entfalten kann.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtung zu entwickeln, die eine selbstreinigende Wirkung zeigt, hart und kratzfest ist und die Aluminiumfelge vor Korrosion und vor dem Einbrennen von Bremsstaub schützt.

- 5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man mit einer Perhydropolysilazanlösung zunächst eine ausreichend dicke Schutz- und Barriereschicht erzeugen kann, die kratzfest ist, die Korrosion der Aluminiumfelge und den chemischen Abbau der Klarlackschicht durch die photokatalytische Wirkung des Titandioxids sowie das Einbrennen des Bremsstaubs verhindert. Die
10 darauf aufgebrachte Formulierung aus Titandioxid (Anatas) und Perhydropolysilazan liefert einen selbstreinigenden Effekt und haftet auf der PHPS-Schicht aufgrund der gleichen chemischen Natur ausgezeichnet.

- Gegenstand der Erfindung ist daher eine Beschichtung für Metalloberflächen
15 bestehend aus
a.) optional einer kratzfesten Perhydropolysilazanbasisschicht enthaltend ein Perhydropolysilazan der Formel (1) und
b.) einer oberen Schutzschicht, enthaltend mindestens ein Perhydropolysilazan der Formel (1) und photokatalytisches Titandioxid.
20

Das Perhydropolysilazan (PHPS) sowohl in der Basis-, als auch der Schutzschicht hat folgende Formel (1)

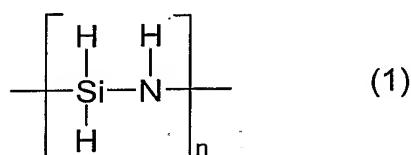


- 25 worin es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist.
Die Schutzschicht (b) weist eine Dicke von mindestens 1 Mikrometer, bevorzugt von 2 bis 20 Mikrometer, besonders bevorzugt 3 bis 10 Mikrometer auf und gewährleistet einen ausreichenden Schutz vor Korrosion und Verkratzung.
30

Die erfindungsgemäße Beschichtung eignet sich insbesondere als Schutzschicht für Autofelgen, wo sie das Einbrennen von Bremsstaub auf der Felge verhindert und gleichzeitig die Zerstörung des organischen Klarlacks durch die zusätzlich aufgebrachte, photokatalytisches Titandioxid enthaltende zweite Schicht.

5

Diese zweite Schicht enthält eine Mischung von PHPS der Formel (1) und nanoskaligem, photokatalytischem Titandioxid,



10

Das nanoskalige Titandioxid ist vorzugsweise vom Anatas-Typ und besitzt eine Partikelgröße von 0,001 – 0,5 µm besitzt. Das Verhältnis von Perhydropolysilazan (bezogen auf den Feststoffgehalt von PHPS) zu Titandioxid in der photokatalytischen Schicht beträgt 1:0,01 bis 1:100, bevorzugt 1:0,1 – 1:50, besonders bevorzugt 1 : 1 – 1: 5 beträgt...

15

Perhydropolysilazan zeigt eine sehr gute Haftung auf den verschiedensten Untergründen, z.B. Metallen, keramischen Oberflächen, aber auch auf polymeren Materialien wie beispielsweise Kunststoffen oder Lacken.

20

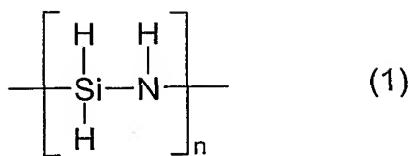
Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer selbstreinigenden Beschichtung für Metalloberflächen, wobei zunächst in einem ersten optionalen Schritt

25

a.) eine Perhydropolysilazanlösung, enthaltend einen Katalysator und gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Bindemittel in einem Lösungsmittel auf die Metalloberfläche als Basisschicht aufgebracht wird und anschließend

30

b.) auf diese Basisschicht oder die Metalloberfläche direkt eine weitere Schutzschicht, enthaltend mindestens ein Perhydropolysilazan der Formel (1) und photokatalytisches Titandioxid



wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Perhydropolysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis

- 5 150.000 g/mol aufweist, aufgebracht wird.

Die Perhydropolysilazanolösung kann daher beispielsweise auf einer lackierten Metallocberfläche, z.B. auf einer lackierten Aluminiumfelge, d.h. auf den Klarlack direkt, aufgebracht werden, um die Felge zusätzlich vor Verkratzen, Korrosion oder dem Einbrennen von Bremsstaub zu schützen. Zusätzlich erhöht sich nach

- 10 Aufbringen der Beschichtung der Glanzgrad gegenüber dem Klarlack.

Alternativ ist es möglich, auf die Klarlackschicht zu verzichten und die Perhydropolysilazanolösung bereits auf den pigmentierten Basislack aufzubringen, was die Einsparung eines Lackierschrittes ermöglicht.

- 15 Im Falle von polierten oder sogenannten glanzgedrehten Aluminiumfelgen kann die Perhydropolysilazanolösung auch als einzige Schutzschicht verwendet werden, die den üblicherweise eingesetzten Klarlack ersetzt.

Somit ist es möglich eine Schutzschicht zu erzeugen, die eine deutlich geringere Dicke als herkömmliche Lackschichten aufweist, verbunden mit einem geringeren
20 Verbrauch an Material und weniger Emission an Lösemitteln, die zusätzlich überlegene Eigenschaften als die herkömmlichen Lacke aufweist.

- Die Aufbringung der ersten, wie auch der zweiten Schutzschicht erfolgt in Lösung. Hierzu wird das Perhydropolysilazan in einem Lösemittel gegebenenfalls unter
25 Zusatz eines Katalysators gelöst oder dispergiert. Als Lösungsmittel für die Perhydropolysilazanformulierung eignen sich besonders organische Lösemittel, die kein Wasser und keine protischen Stoffe (wie z.B. Alkohole, Amine) enthalten. Dabei handelt es sich beispielsweise um aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Ester wie Ethylacetat oder
30 Butylacetat, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Ether wie Tetrahydrofuran

oder Dibutylether, sowie Mono- und Polyalkylenglykoldialkylether (Glymes) oder Mischungen aus diesen Lösemitteln.

Die Konzentration an Perhydropolysilazan in dem Lösemittel für die Basisschicht und die Schutzschicht liegt im Bereich von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt im

5 Bereich von 1 bis 25 Gew.-%.

Weiterer Bestandteil der Perhydropolysilazanformulierung können Katalysatoren, wie organische Amine, feine Metallpartikel oder Metallsalze, oder organische Säuren, die die Bildung eines Silicafilms beschleunigen oder Additive, die z.B.

10 Viskosität der Formulierung, Untergrundbenetzung, Filmbildung oder das Abluftverhalten beeinflussen oder organische sowie anorganische UV-Absorber oder Photoinitiatoren sein.

Geeignete Katalysatoren sind N-heterozyklische Verbindungen, wie

15 1-Methylpiperazin, 1-Methylpiperidin, 4,4'-Trimethylendipiperidin, 4,4'-Trimethylen-(1-methylpiperidin), Diazobicyclo-(2,2,2)oktan, cis-2,6-Dimethylpiperazin.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Mono-, Di- und Trialkylamine wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Phenylamin, Diphenylamin und

20 Triphenylamin, DBU (1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-7-undecen), DBN (1,5-Diazabicyclo(4,5,0)-5-nonen), 1,5,9-Triazacyclododekan und 1,4,7-Triazacyclonanon.

Weitere geeignete Katalysatoren sind organische und anorganische Säuren wie

25 Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Maleinsäure, Stearinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorsäure und hypochlorige Säure.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Metalcarboxylate der allgemeinen Formel

30 $(RCOO)_nM$ von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen oder alizyklischen C₁-C₂₂ Carbonsäuren und Metallionen wie Ni, Ti, Pt, Rh, Co, Fe, Ru, Os, Pd, Ir, und Al; n ist die Ladung des Metallions.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Acetylacetonat-Komplexe von Metallionen wie Ni, Pt, Pd, Al und Rh.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallpulver wie Au, Ag, Pd oder Ni mit einer Partikelgröße von 20 bis 500 nm.

- 5 Weitere geeignete Katalysatoren sind Peroxide wie Wasserstoffperoxid, Metalchloride und metallorganische Verbindungen wie Ferrocene und Zirconocene.

- 10 Die Beschichtung kann durch Verfahren erfolgen wie sie üblicherweise zur Lackierung angewendet werden. Dabei kann es sich beispielsweise um Sprühen, Tauchen oder Fluten handeln. Anschließend kann eine thermische Nachbehandlung erfolgen, um die Aushärtung der Beschichtung zu beschleunigen. Je nach verwendeter Perhydropolysilazanformulierung und 15 Katalysator erfolgt die Aushärtung bereits bei Raumtemperatur, kann aber durch Erhitzen beschleunigt werden.

- Grundsätzlich erfolgt die Härtung der Beschichtung aufgrund der hohen Reaktivität des Perhydropolysilazans bereits bei Raumtemperatur und darunter, kann aber 20 durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Die maximal mögliche Temperatur zur Härtung hängt im wesentlichen vom Substrat ab, auf das die Beschichtung aufgebracht wird. Im Falle von blankem Aluminium können diese höhere Temperaturen, von z.B. 180 – 200°C sein. Wird die Beschichtung auf eine bereits vorhandene Lackschicht (entweder Basislack oder Klarlack) aufgebracht, 25 empfiehlt es sich bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, so dass es nicht zur Erweichung der unteren Lackschicht kommt, bevorzugt bei 25 bis 160°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 150°C. Vorzugsweise wird vor Aufbringung der zweiten Schutzschicht die Basisschicht zunächst bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 200°C, je nach 30 Beschichtungsmaterial, ausgehärtet.

Des weiteren hat die Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die Aushärtung der Beschichtung. Bei höherer Luftfeuchtigkeit findet eine schnellere Aushärtung statt,

was von Vorteil sein kann, umgekehrt bringt die Aushärtung in einer Atmosphäre mit nur wenig Luftfeuchtigkeit, beispielsweise in einem Trockenschrank, einen langsamen und gleichmäßigen Härtungsprozess. Daher kann die Aushärtung der erfindungsgemäßen Beschichtung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0 bis
5 100 % erfolgen.

Die durch die oben beschriebene Perhydropolysilazanformulierung erzeugte Basisschicht bildet für sich allein schon eine leicht zu reinigende Oberfläche durch ihren hydrophilen Charakter. Die Kontaktwinkel gegenüber Wasser liegen bei etwa
10 30°, so dass sie schon sehr flache Tropfen ausbilden. Diese Oberfläche hat allerdings keine selbstreinigenden Eigenschaften. Sie ist kratzfest, schützt vor Korrosion, haftet ausgezeichnet sowohl auf Klarlack, Basislack oder poliertem Aluminium und bietet eine hervorragende Barriere für die nachträglich aufzubringende, Photokatalysator enthaltende Schicht. Sie erhöht außerdem den
15 Glanz der Metalloberfläche.

Auf die oben beschriebene Basis-Silicaschicht wird nun eine zweite, einen Photokatalysator enthaltende Schicht aufgebracht. Typische Photokatalysatoren sind Titandioxid (TiO_2), Eisenoxid (Fe_2O_3), Wolframoxid (WO_2), Zinkoxid (ZnO),
20 Zinksulfid (ZnS), Cadmiumsulfid (CdS), Strontiumtitannat ($SrTiO_2$) und Molybdänsulfid (MoS_2) sowie dotierte Spezies der zuvor genannten Photokatalysatoren. Bevorzugt verwendet man Titandioxid in der Anatas-Modifikation.

Damit auch diese zweite Schicht transparent ist und den ursprünglichen Glanz des
25 Substrats nicht negativ beeinflusst, muss die Teilchengröße der Titandioxidpartikel im Bereich von 0,001 – 0,5 µm liegen. Solche Partikel sind kommerziell erhältlich, entweder in Form von Pulvern oder in Form von Dispersionen.

Es gibt verschiedene Methoden eine solche photokatalytische Schicht auf die
30 Silicaschicht aufzubringen. Eine Methode besteht in der chemischen Aufdampfung (Chemical Vapor Deposition, CVD). Hierbei wird ein Dampf aus Titandioxidteilchen erzeugt, die sich dann auf der jeweiligen Oberfläche niederschlagen. Die

Schichten sind in der Regel sehr dünn (20 – 30 nm) und das Verfahren ist technisch aufwendig und teuer.

Weiterhin kann man Titandioxid *in situ* aus einem Sol-Gel-System erzeugen und zusammen mit dieser Sol-Gel-Matrix auf die Oberfläche aufbringen. Für Sol-Gel-

5 Systeme ist in jedem Fall zunächst ein chemischer Schritt notwendig und eine thermische Nachbehandlung erforderlich, damit diese Systeme aushärten können.

Eine weitere Variante, die im Vergleich zu den oben erwähnten Methoden kostengünstiger und einfacher anzuwenden ist, besteht in der Mischung von dispergiertem Titandioxid mit einer Perhydropolysilazanlösung. Hier ergeben sich

10 mehrere Vorteile: es ist keine aufwendige und kostenintensive Aufdampftechnik erforderlich, es muss auch kein zusätzlicher Syntheseschritt durchgeführt werden und die Kompatibilität dieser Formulierung mit der schon vorhandenen Silicaschicht ist ausgezeichnet, da es sich in beiden Fällen und

Perhydropolysilazan handelt. Das Perhydropolysilazan dient in diesem Falle also

15 einerseits als Bindemittel für die Titandioxidteilchen, anderseits als Haftvermittler für die Haftung auf dem Silicafilm.

Es ist empfehlenswert, die Titandioxidpartikel in dem gleichen Lösungsmittel zu dispergieren, in dem auch das Perhydropolysilazan gelöst ist. Die Titandioxid-

20 Dispersion und die Perhydropolysilazanformulierung werden anschließend in einem bestimmten Verhältnis gemischt und die daraus entstehende Dispersion wird durch Tauchen, Fluten oder Sprühen auf die Silicaschicht aufgebracht. Diese zweite Schicht kann bei Raumtemperatur aushärten, der Vorgang der Aushärtung kann aber auch durch Erwärmen beschleunigt werden.

25

Die Konzentration der Perhydropolysilazan in einem Lösungsmittel liegt zwischen 0,01 und 40 %, bevorzugt zwischen 1 und 25 %. Die Konzentration der Titandioxid Dispersion liegt zwischen 0,01 und 70 %, bevorzugt zwischen 0,5 und 30 %. Das Feststoffverhältnis zwischen Perhydropolysilazan und Titandioxid liegt bei 1:0,01

30 bis 1:100, bevorzugt bei 1:0,1 bis 1:50. Die Konzentration der vereinigten Lösungen aus Perhydropolysilazan und Titandioxid liegt bei 0,01 bis 50 %.

Um eine ausgezeichnete photokatalytische bzw. selbstreinigende Wirkung der Beschichtung zu erreichen, ist es notwendig, dass der Gehalt an Titandioxid besonders bevorzugt bei 1 - 5 Teile bezogen auf 1 Teil PHPs beträgt. Damit ist gewährleistet, dass sich in der obersten Schicht genug reaktive Titandioxid

- 5 Partikel befinden, die für die Photokatalyse und die Superhydrophilie sorgen.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere die Verwendung der vorgehend beschriebenen Beschichtung als selbstreinigende Schutzschicht für Autofelgen, insbesondere Aluminiumfelgen.

Beispiele

- Bei den verwendeten Perhydropolysilazanen handelt es sich um Produkte der Fa. Clariant Japan K.K. Verwendete Lösemittel sind Mischungen aus Xylol und
- 5 Pegasol (Bezeichnung NP) oder Di-n-butylether (Bezeichnung NL). Die Lösungen enthalten als Katalysatoren entweder Amine, Metalle oder Metallsalze.
- Bei dem verwendeten Titandioxid handelt es sich um Dispersionen von nanoskaligem Anatas in Xylol.
- 10 In den folgenden Beispielen sind Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.
- Bei den Aluminiumfelgen handelt es sich um handelsübliche Aluminiumfelgen, wie sie über den Autozubehörhandel bezogen werden können, um Teile dieser
- 15 Felgen, die durch Zersägen ganzer Felgen erhalten wurden oder um Testbleche bestehend aus geeignetem Material.
- Die Beschichtung wurde entweder durch Sprühen mit einer handelsüblichen Lackierpistole oder durch Tauchen in einer handelsüblichen Tauchapparatur durchgeführt.
- 20 Die Bestimmung der Kratzfestigkeit erfolgt durch mehrfache Belastung (fünf Doppelhübe) mit einer Stahlwolle vom Typ 00 und einer Kraft von 3 N. Dabei erfolgt die Bewertung der Verkratzung visuell nach folgender Skala: sehr gut (keine Kratzer), gut (wenige Kratzer), befriedigend (deutliche Kratzer),
- 25 ausreichend (stark verkratzt) und mangelhaft (sehr stark verkratzt).
- Die Bestimmung der Haftung der Beschichtung erfolgte durch Gitterschnitt-Prüfung nach DIN EN ISO 2409, wobei die Haftung auf einer Skala von 0 (besten Wert) bis 4 (schlechtester Wert) erfolgt.
- 30 Für die Bestimmung der photokatalytischen Wirksamkeit bzw. des selbstreinigenden Effekts wurde als Modellsubstanz Methylenblau verwendet und deren Abbau visuell (Entfärbung) verfolgt.

Beispiel 1 (Beschichtung eines lackierten Aluminiumbleches mit Basislack und Klarlack durch Tauchen)

- Ein lackiertes Aluminiumblech, das mit einem handelsüblichen pigmentierten
- 5 Basislack und einem Klarlack versehen ist, wird in eine Tauchapparatur, die mit einer 20%igen Perhydropolysilazan-Lösung in n-Dibutylether (NL120A-20, enthält Palladiumpropionat als Katalysator) gefüllt ist, getaucht und mit einer Geschwindigkeit von 120 cm / min herausgezogen. Anschließend wird für ca.
- 10 10 min an der Luft abgelüftet und danach 60 min bei 80°C getrocknet. Es resultiert eine klare, transparente und rissfreie Beschichtung auf der Oberfläche. Der Glanzgrades Bleches hat im Vergleich zum unbeschichteten Blech um 5 Glaneinheiten zugenommen. Diese Schicht ist mindestens 2 µm dick.
- Anschließend wird auf diese Barrièreschicht eine Mischung aus 3,5 Gewichtsteilen photokatalytischem Titandioxid in Xylol und 1 Gewichtsteil Perhydropolysilazan in
- 15 Xylol (NL110-20, enthält 4,4'-Trismethylen(1-methylpiperidin)) ebenfalls durch Tauchen aufgebracht. Das Blech wird mit einer Geschwindigkeit von 120 cm/min aus dem Tauchbad herausgezogen. Man lässt 10 min. ablüften.
- Man erhält eine klare, transparente und rissfreie Beschichtung, die im Praxistest im Vergleich zu einem unbeschichteten Aluminiumblech deutlich leichter zu
- 20 reinigen ist und darüber hinaus auch deutlicher weniger zum Anschmutzen neigt. Nach mehrtägiger Sonnenlichteinstrahlung bilden sich keine Tropfen mehr auf der Oberfläche, sondern ein dünner Wasserfilm.
- Bringt man auf das Blech eine Methylenblau-Lösung auf und lässt dieses Blech im Sonnenlicht stehen, verschwindet die blaue Farbe schon nach kurzer Zeit.
- 25 Beispiel 2 (Beschichtung eines polierten Aluminiumbleches ohne Lack durch Tauchen)

- Bei einem polierten Aluminiumblech ohne Klarlack wurde auf das Aufbringen einer
- 30 Barrièreschicht aus Perhydropolysilazan verzichtet, da der Untergrund nicht aus einem organischen Lack besteht, sondern aus poliertem Aluminium, dass durch die photokatalytische Wirkung des Titandioxids nicht angegriffen wird.

- Dieses Blech wird in eine Tauchapparatur, die mit einer Mischung aus 3,5 Gewichtsteilen von photokatalytischem Titandioxid in Xylol und 1 Gewichtsteil Perhydropolysilazan in Xylol (NL110-20, enthält 4,4'-Trismethylen(1-methyl-piperidin)) gefüllt ist, getaucht und mit einer Geschwindigkeit von 120 cm/min 5 herausgezogen. Anschließend wird für ca. 10 min an der Luft abgelüftet und danach 60 min bei 80°C getrocknet. Man erhält eine klare, transparente und rissfreie Beschichtung. Diese Beschichtung ist kratzfest, schützt vor Korrosion, verhindert das Einbrennen von Bremsstaub und ist selbstreinigend.
- Im Test ist das beschichtete, polierte Aluminiumblech im Vergleich zu einem mit 10 Klarlack beschichteten Aluminiumblech deutlich leichter zu reinigen und neigt darüber hinaus auch deutlicher weniger zum Anschmutzen. Nach mehrtägiger Sonnenlichteinstrahlung bilden sich keine Tropfen mehr auf der Oberfläche, sondern ein dünner Wasserfilm.
- Bringt man auf das Blech eine Methylenblau-Lösung auf und lässt dieses Blech im 15 Sonnenlicht stehen, verschwindet die blaue Farbe schon nach kurzer Zeit.

Beispiel 3 (Beschichtung einer Aluminiumfelge durch Sprühen)

- Eine handelsübliche Aluminiumfelge, wie sie im Automobilzubehörhandel bezogen 20 werden kann, wird mit einer 20 %igen Perhydropolysilazan-Lösung in n-Dibutylether (NL120A-20, enthält Palladiumpropionat als Katalysator) besprüht. Anschließend wird für ca. 10 min an der Luft abgelüftet und danach 60 min bei 80°C getrocknet. Es resultiert eine klare, transparente und rissfreie Beschichtung auf der Oberfläche. Der Glanzgrad der beschichteten Felge hat dabei im Vergleich 25 zur unbeschichteten Felge um 5 Glanzeinheiten zugenommen. Diese Schicht ist mindestens 2 µm dick.
- Anschließend wird auf diese Barrièreschicht eine Mischung aus 3,5 Gewichtsteilen von photokatalytischem Titandioxid in Xylol und 1 Gewichtsteil Perhydropolysilazan in Xylol (NL110-20, enthält 4,4'-Trismethylen(1-methyl- 30 piperidin)) gesprührt. Man lässt 10 min. ablüften.
- Man erhält eine klare, transparente und rissfreie Beschichtung, die im Praxistest im Vergleich mit einer unbeschichteten Aluminiumfelge des gleichen Fabrikats am gleichen Fahrzeug deutlich leichter zu reinigen ist und darüber hinaus auch

deutlicher weniger zum Anschmutzen neigt. Nach mehrtägiger Sonnenlichteinstrahlung bilden sich keine Tropfen mehr auf der Oberfläche, sondern es bildet sich ein dünner Wasserfilm.

- Bringt man auf die Felge eine Methylenblau-Lösung auf und lässt die Felge im
5 Sonnenlicht stehen, verschwindet die blaue Farbe schon nach kurzer Zeit.

Beispiel 4 (Beschichtung einer polierten Aluminiumfelge durch Sprühen)

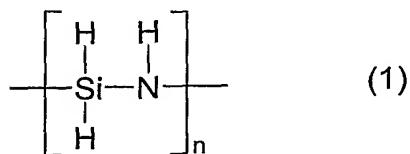
Eine polierte oder sog. glanzgedrehte Aluminiumfelge ohne Klarlack wurde von
10 einem Felgenhersteller bezogen. Bei dieser Aluminiumfelge wurde auf das Aufbringen einer Barrièreschicht aus Perhydropolysilazan verzichtet, da der Untergrund nicht aus einem organischen Lack besteht, sondern aus poliertem Aluminium, dass durch die photokatalytische Wirkung des Titandioxids nicht angegriffen wird.

- 15 Diese Felge wird mit einer Mischung aus 3,5 Gewichtsteilen von photokatalytischem Titandioxid in Xylol und 1 Gewichtsteil Perhydropolysilazan in Xylol (NL110-20, enthält 4,4'-Trismethylen(1-methylpiperidin)) durch Sprühen beschichtet. Anschließend wird für ca. 10 min an der Luft abgelüftet und danach 60 min bei 80°C getrocknet. Man erhält eine klare, transparente und rissfreie
20 Beschichtung. Diese Beschichtung ist kratzfest, schützt vor Korrosion, verhindert das Einbrennen von Bremsstaub und ist selbstreinigend.

Im Praxistest ist die beschichtete, polierte Aluminiumfelge im Vergleich zu einer unbeschichteten Aluminiumfelge des gleichen Fabrikats am gleichen Fahrzeug deutlich leichter zu reinigen und neigt darüber hinaus auch deutlicher weniger zum
25 Anschmutzen. Nach mehrtägiger Sonnenlichteinstrahlung bilden sich keine Tropfen mehr auf der Oberfläche, sondern es bildet sich ein dünner Wasserfilm. Bringt man auf die Felge eine Methylenblau-Lösung auf und lässt die Felge im Sonnenlicht stehen, verschwindet die blaue Farbe schon nach kurzer Zeit.

Patentansprüche

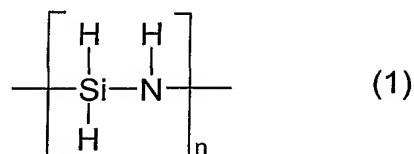
1. Beschichtung für Metalloberflächen bestehend aus
 - a.) optional einer kratzfesten Perhydropolysilazanbasisschicht und
 - 5 b.) einer oberen Schutzschicht, enthaltend mindestens ein Perhydropolysilazan der Formel (1) und photokatalytisches Titandioxid



- 10 wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Perhydropolysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist.
2. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die 15 Schutzschicht eine Dicke von mindestens 1 Mikrometer, bevorzugt 2 bis 20 Mikrometer, besonders bevorzugt 3 bis 10 Mikrometer aufweist.
3. Beschichtung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Perhydropolysilazan zu Titandioxid in der photokatalytischen 20 Schicht 1:0,01 bis 1:100, bevorzugt 1:0,1 – 1:50, besonders bevorzugt 1:1 – 1:5 beträgt.
4. Beschichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Titandioxid in der Anatas 25 Modifikation vorliegt.
5. Beschichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße der Titandioxidpartikel im Bereich von 0,001-0,5 µm liegen.

6. Verfahren zur Herstellung einer selbstreinigenden Beschichtung für Metallocberflächen, wobei zunächst in einem ersten optionalen Schritt
- eine Perhydropolysilazanlösung, enthaltend einen Katalysator und gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Bindemittel in einem Lösungsmittel auf die Metallocberfläche als Basisschicht aufgebracht wird und anschließend
 - auf diese Basisschicht oder die Metallocberfläche direkt eine weitere Schutzschicht, enthaltend mindestens ein Perhydropolysilazan der Formel (1) und photokatalytisches Titandioxid

10



wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Perhydropolysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 15. 150.000 g/mol aufweist, aufgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration an Perhydropolysilazan in dem Lösungsmittel für die Basisschicht und die Schutzschicht im Bereich von 0,01 bis 40 Gew. % liegt.

20

8. Verfahren nach Anspruch 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung der Schichten bei Raumtemperatur bis 200°C erfolgt.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Aufbringung einer Basisschicht gemäß Schritt a), diese zunächst ausgehärtet wird, bevor die Schutzschicht appliziert wird.

10. Verwendung einer Beschichtung gemäß mindestens einer der Ansprüche 1 bis 5 als selbstreinigende Schutzbeschichtung für metallische Oberflächen.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Schutzbeschichtung auf Felgen, insbesondere Aluminiumfelgen handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D183/16 C08K5/00 C08K3/00 C04B41/49

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08K C04B H01L C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/164113 A1 (SUZUKI TADASHI) 4 September 2003 (2003-09-04) paragraphs '0007!, '0018!, '0024!, '0025!, '0027!, '0036!; examples 1,2 -----	1-11
A	EP 0 899 091 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 3 March 1999 (1999-03-03) examples 6,41 -----	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14 September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 053920 A (ABC TRADING CO LTD; ABC KENZAI KENKYUSHO:KK), 22 February 2000 (2000-02-22) abstract ----- -/-	1-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search 13 May 2005	Date of mailing of the International search report 02/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001828

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 02, 5 February 2003 (2003-02-05) & JP 2002 301429 A (ABC TRADING CO LTD; ABC KENZAI KENKYUSHO:KK), 15 October 2002 (2002-10-15) abstract -----	1-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 035887 A (N E CHEMCAT CORP), 9 February 1999 (1999-02-09) abstract -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001828

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2003164113	A1	04-09-2003	BR CA CN EP WO	0205105 A 2415288 A1 1462301 A 1398359 A1 02088269 A1	17-06-2003 07-11-2002 17-12-2003 17-03-2004 07-11-2002
EP 0899091	A	03-03-1999	JP DE DE EP JP JP JP US	11268201 A 69819257 D1 69819257 T2 0899091 A2 11240103 A 11240104 A 11309805 A 6383641 B1	05-10-1999 04-12-2003 05-08-2004 03-03-1999 07-09-1999 07-09-1999 09-11-1999 07-05-2002
JP 2000053920	A	22-02-2000	JP	3486807 B2	13-01-2004
JP 2002301429	A	15-10-2002		NONE	
JP 11035887	A	09-02-1999		NONE	

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001828

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D183/16 C08K5/00 C08K3/00 C04B41/49

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08K C04B H01L C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/164113 A1 (SUZUKI TADASHI) 4. September 2003 (2003-09-04) Absätze '0007!, '0018!, '0024!, '0025!, '0027!, '0036!; Beispiele 1,2 -----	1-11
A	EP 0 899 091 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 3. März 1999 (1999-03-03) Beispiele 6,41 -----	1-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 053920 A (ABC TRADING CO LTD; ABC KENZAI KENKYUSHO:KK), 22. Februar 2000 (2000-02-22) Zusammenfassung ----- -/-	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Mai 2005	02/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/001828

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 02, 5. Februar 2003 (2003-02-05) & JP 2002 301429 A (ABC TRADING CO LTD; ABC KENZAI KENKYUSHO:KK), 15. Oktober 2002 (2002-10-15) Zusammenfassung -----	1-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 035887 A (N E CHEMCAT CORP), 9. Februar 1999 (1999-02-09) Zusammenfassung -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001828

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003164113	A1	04-09-2003	BR CA CN EP WO	0205105 A 2415288 A1 1462301 A 1398359 A1 02088269 A1		17-06-2003 07-11-2002 17-12-2003 17-03-2004 07-11-2002
EP 0899091	A	03-03-1999	JP DE DE EP JP JP JP US	11268201 A 69819257 D1 69819257 T2 0899091 A2 11240103 A 11240104 A 11309805 A 6383641 B1		05-10-1999 04-12-2003 05-08-2004 03-03-1999 07-09-1999 07-09-1999 09-11-1999 07-05-2002
JP 2000053920	A	22-02-2000	JP	3486807 B2	-	13-01-2004
JP 2002301429	A	15-10-2002		KEINE		
JP 11035887	A	09-02-1999		KEINE		